

STN CA Caesar accession number : 1866

AN - 1997:571223 CAPLUS

DN - 127:222545

OREF- 127:43337a,43340a

ED - Entered STN: 06 Sep 1997

TI - Modified layered clay composites used for adjusting rheological characteristics of matrixes and their preparation

IN - Suzuki, Noriyuki; Ohara, Yoichi

PA - Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd., Japan

SO - Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.

CODEN: JEXXAF

DT - Patent

LA - Japanese

IC - ICM C01B033-44

CC - 48-7 (Unit Operations and Processes)

Section cross-reference(s): 49

FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PN - JP9221316	A	19970826	JP 1996-48291	19960209

FRAI- JP 1996-48291 19960209

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 09221316	ICM	C01B033-44
	IPCI	C01B0033-44 [ICM,6]
	IPCR	C01B0033-00 [I,C*]; C01B0033-44 [I,A]

OS - MARPAT 127:222545

AB - The title clay composites are 1:1 layered silicates whose surfaces have functional groups (formed by covalently bonding with compds.). The manuf. involves (1) cleaving 1:1 layered silicates into unit layers by applying external force, and (2) adding surface-treatment agents to introduce functional groups to the surfaces. The composites are useful as thickeners, dispersing agents, emulsifying agents, and binders for cosmetics, plastics, medical agents, paints, etc., and as catalysts, sepg. agents, adsorbents, resin stabilizers, supports, fillers, agents for storing and releasing org. substances, etc.

ST - clay silicate composite coupling agent; kaolinitic clay composite coupling agent

IT - Rheology

(adjustment; prepn. of modified 1:1 clay silicate composites having functional groups at layer surfaces for)

IT - Clays, uses

RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)

(kaolinitic, reaction products with coupling agents; prepn. of modified 1:1 clay silicate composites having functional groups at layer surfaces)

- IT - Coupling agents
 - (reaction products with clay silicates; prepn. of modified 1:1 clay silicate composites having functional groups at layer surfaces)
- IT - Kaolin, uses
 - RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
 - (reaction products with coupling agents; prepn. of modified 1:1 clay silicate composites having functional groups at layer surfaces)
- IT - 1318-74-7DP, Kaolinite, reaction products with coupling agents
 - 1760-24-3DP, reaction products with 1:1 clay silicates
 - 12068-50-7DP, Halloysite, reaction products with coupling agents
 - 61417-49-0DP, reaction products with 1:1 clay silicates
 - RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
 - (prepn. of modified 1:1 clay silicate composites having functional groups at layer surfaces)

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09221316
PUBLICATION DATE : 26-08-97

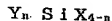
APPLICATION DATE : 09-02-96
APPLICATION NUMBER : 08048291

APPLICANT : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD;

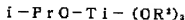
INVENTOR : OHARA YOICHI;

INT.CL. : C01B 33/44

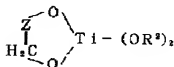
TITLE : CLAY COMPOSITE HAVING MODIFIED
LAYER AND ITS PRODUCTION



I



II



III



IV

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain dispersion layers of a unit layer level in a matrix and to control the rheological characteristics by introducing functional groups with covalent bonds on the surface of a 1:1-layer laminar silicate with a size of the unit layer level.

SOLUTION: External force is added to a 1:1-layer laminar silicate (such as a kaolin clay mineral having ≤ 100 thickness in the c-axis direction) to physically cause cleavage to divide the laminar silicate into a size of the unit layer level. Then a surface treating agent having functional groups is added to make covalent bonds of functional groups on the surface of the surface of the divided laminar silicate. As for the surface treating agent, a silane coupling agent expressed by formula I (wherein n is 0 to 3, Y is a vinyl, ester, epoxy, etc., X is an alkoxy, acyl or chlorine) or a titanate coupling agent expressed by formulae II-IV (wherein R¹-R³ are 1-25C hydrocarbon groups, vinyl, ester, ether, etc., and Z is a methylene or carbonyl group) can be used.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-221316

(43) 公開日 平成9年(1997)8月26日

(51) Int.Cl.⁶

C 01 B 33/44

識別記号

庁内整理番号

F I

C 01 B 33/44

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-48291

(22) 出願日 平成8年(1996)2月9日

(71) 出願人 000000941

鐵源化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 鈴木 紀之

大阪府摂津市三島2-13-13-102

(72) 発明者 大原 洋一

大阪府摂津市島飼和道2-6-8-103

(74) 代理人 弁理士 伊丹 健次

(54) 【発明の名称】 変性層状粘土複合体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低分子溶媒や高分子化合物等のマトリクス中で膨潤してユニット層レベルの分散層となり、増粘効果などに代表されるレオロジー特性の調整が可能な変性層状粘土複合体を提供する。

【解決手段】 ユニット層レベルの大きさの1:1層型層状ケイ酸塩の表面に官能基が共有結合により導入されたことを特徴とする変性層状粘土複合体。

【特許請求の範囲】

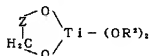
【請求項1】 ユニット層レベルの大きさの1:1層型層状ケイ酸塩の表面に官能基が共有結合により導入されたことを特徴とする変性層状粘土複合体。

【請求項2】 官能基の共有結合によりユニット層レベルの大きさの1:1層型層状ケイ酸塩の層間距離が拡大された請求項1記載の変性層状粘土複合体。

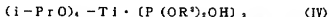
【請求項3】 ユニット層レベルの大きさの1:1層型層状ケイ酸塩のc軸方向の厚みが100Å以下である請求項1又は2記載の変性層状粘土複合体。

【請求項4】 1:1層型層状ケイ酸塩がカオリン系粘土である請求項1〜3のいずれか1項に記載の変性層状粘土複合体。

【請求項5】 1:1層型層状ケイ酸塩に外力を加えて物理的な力で剥離させることによって該層状ケイ酸塩をユニット層レベルの大きさに分離させた後、官能基を有する表面処理剤を添加して分離した該層状ケイ酸塩の表



(II)



(ただし、式中 R^1 、 R^2 、 R^3 は炭素数1〜25までの炭化水素基、ビニル基、エステル基、エーテル基、エポキシ基、アミノ基、カルボニル基、メルカプト基、水酸基、シラノール基、塩素、メチレン基、及びメチル基からなる群より選ばれる少なくとも1種を有する官能基、Zはメチレン基又はカルボニル基である。)からなる群より選ばれるチタネート系カップリング処理剤である請求項5記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な変性層状粘土複合体及びその製造方法に関し、更に詳しくは、マトリクス中において分散して良好分散する変性層状粘土複合体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】カオリン系粘土鉱物に代表される1:1層型層状ケイ酸塩は、溶媒に分散させると溶媒のレオロジー特性を改良する性質を持ち、このため製紙、繊維、ゴム、プラスチック、顔料、塗料、化粧品及び医薬品分野など、加工の段階で所望のレオロジー特性を要求される分野で広く利用されている。近年、例えばカオリン系粘土鉱物の中で、平均粒径が0.3μm程度の小粒径カオリナイトを用い、少量の添加によりレオロジー特性を改良する技術が開発されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】1:1層型層状ケイ酸

面に該官能基を共有結合させることを特徴とする変性層状粘土複合体の製造方法。

【請求項6】 表面処理剤が下記一般式(I)

【化1】 $\text{Y}_n \text{SiX}_{4-n}$ (I)
(ただし、 $n=0 \sim 3$ の整数、Yはビニル基、エステル基、エーテル基、エポキシ基、アミノ基、カルボニル基、メルカプト基、水酸基、シラノール基、塩素、メチレン基、及びメチル基からなる群より選ばれる少なくとも1種を有する官能基である。ただし $n=2$ 、3の場合はYは同一でも異なってもよい。Xはアルコキシ基、アシル基、及び塩素からなる群より選ばれる少なくとも1種の加水分解基である。)で表されるシラン系カップリング処理剤である請求項5記載の製造方法。

【請求項7】 表面処理剤が下記一般式(II)、(III)及び(IV)

【化2】

塩の中で代表的なカオリン系粘土鉱物は溶媒に対し膨潤しないので、溶媒に分散させてもユニット層が層状に重なった凝集塊のみ存在する。そのため、少量の添加ではレオロジー特性を調整したり改良することができない。したがって、例えば顔料に応用する場合は、所望のレオロジー特性を発揮させるためには顔料100重量部に対して40重量部も添加する必要がある(粘土ハンドブック第2版(1987年))。コストが高くなること、製品である顔料の比重が大きくなるとともに、顔料の色調を害するという問題点があった。また、ゴム、プラスチックのような高分子材料では、多量のカオリン系粘土鉱物の添加により機械的強度が低下するという問題点があった。一方、平均粒径が0.3μm程度の小粒径品を用いる上記従来技術は、工業的に入手できる小粒径品は粒径の大きいカオリン系粘土鉱物を含むので、所望のレオロジー特性を発揮するために多量のカオリン系粘土鉱物を添加する必要があり、上記の問題点を解決するには至っていない。そこで、本発明は、少量の添加により所望のレオロジー特性を発揮する1:1層型層状ケイ酸塩及びその製造方法を提供することを課題とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、1:1層型層状ケイ酸塩の表面に官能基が共有結合により導入され、水あるいは極性、非極性溶媒のような低分子化合物、極性が

異なるオリゴマー、及び極性が異なる種々の高分子化合物等のマトリクス中で膨潤して良分散する変性層状粘土複合体を見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち、本発明の第1は、ユニット層レベルの大きさの1:1層型層状ケイ酸塩の表面に官能基が共有結合により導入されたことを特徴とする変性層状粘土複合体を内容とする。

【0006】本発明の第2は、1:1層型層状ケイ酸塩に外力を加えて物理的な力で開裂させることによって該層状ケイ酸塩をユニット層レベルの大きさに分離させた後、官能基を有する表面処理剤を添加して分離した該層状ケイ酸塩の表面に該官能基を共有結合させることを特徴とする変性層状粘土複合体の製造方法を内容とする。

【0007】本発明の変性層状粘土複合体の原料として使用される1:1層型層状ケイ酸塩は、主として Si^{4+} を4つの O^{2-} が囲んでなる四面体からなる四面体シートと、主として Al^{3+} 、 Mg^{2+} 及び Fe^{2+} の陽イオンを6つの $(OH)^-$ または O^{2-} が囲んでなる八面体からなる八面体シートの2枚1組でユニット層を形成しており、八面体シート側の層の表面に、水酸基などの、表面処理剤と反応する官能基を有する1:1層型層状ケイ酸塩粘土鉱物である。

【0008】1:1層型層状ケイ酸塩としては、例えば、カオリン系粘土鉱物、蛇紋石等が挙げられる。カオリン系粘土鉱物としては、カオリナイト、ディッカイト、ハロイサイト等の天然のもの、あるいは化学的に合成したものであって、これらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。合成カオリンは、例えば、以下の方法によって製造することができる。すなわち、合成カオリナイトはコイダルシリカとアルミナゾルをカオリナイト組成比になるように混合して出発原料とし、水熱処理する方法において、原料濃度を高く設定し、150〜300℃で処理することにより析出する[S. Tomura et al., Clays Clay Miner., 33, 200(1985)]。また合成ハロイサイトは、長石をソックスレー抽出器などで溶脱することにより得られる(W. E.

Parham, Clays Clay Miner., 17, 13 (1969))。蛇紋石としては、例えば、クリソタイル、リザーダイト、アメサイト等が挙げられ、これらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。これらの層状ケイ酸塩の結晶構造はc軸方向に規則正しく積み重なった純粋度が高いものが望ましいが、結晶周期が乱れ、複数種の結晶構造が混じり合った、いわゆる混合層状物を形成していても差し支えない。

【0009】本発明において、媒体中への易・良分散性を達成するために、ユニット層レベルの大きさの1:1層型層状ケイ酸塩の表面に官能基が共有結合により導入せしめられる。かかる官能基としては、例えばビニル基、エステル基、エーテル基、エポキシ基、アミノ基、カルボニル基、メルカプト基、水酸基、シラノール基、塩素、メチレン基、及びメチル基等からなる群より選ばれる少なくとも1種を有する官能基である。媒体との親和性を考慮して極性を調整するために、2種以上の官能基を組み合わすことも有効である。これら官能基の導入は、一般に用いられる種々の表面処理剤を用いて容易に行なうことができる。表面処理剤としては、例えば下記一般式(I)で表されるシラン系カップリング処理剤、下記一般式(II)〜(IV)で表されるチタネート系カップリング処理剤、及びアルミニウム系カップリング処理剤等を挙げることができる。

【0010】

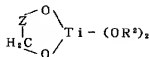
【化3】 $Y_n SiX_{4-n}$ (I)

【0011】(ただし、 $n=0\sim 3$ の整数、Yはビニル基、エステル基、エーテル基、エポキシ基、アミノ基、カルボニル基、メルカプト基、水酸基、シラノール基、塩素、メチレン基、及びメチル基からなる群より選ばれる少なくとも1種を有する官能基である。ただし $n=2, 3$ の場合はYは同一でも異なってもよい。Xはアルコキシ基、アシル基、及び塩素からなる群より選ばれる少なくとも1種の加水分解基である。)

【0012】

【化4】

(II)



(III)

$(i-PrO)_2Ti - [P(OR^1)_2OH]_n$

(IV)

【0013】(ただし、式中 R^1 、 R^2 、 R^3 は炭素数1〜5までの炭化水素基、ビニル基、エステル基、エーテル基、エポキシ基、アミノ基、カルボニル基、メルカプト基、水酸基、シラノール基、塩素、メチレン基、及びメチル基からなる群より選ばれる少なくとも1種を有する官能基、Zはメチレン基又はカルボニル基であ

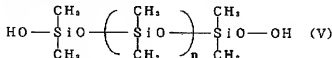
る。)

【0014】シラン系カップリング処理剤、チタネート系カップリング処理剤、及びアルミニウム系カップリング処理剤は単独又は2種以上組み合わせ使用される。上記のごとき、表面処理剤を使用することによって、シングルステップ又はマルチステップで官能基を粘土表面に共

有結合により導入することができる。

【0015】マルクステップとしては、例えば以下の方法が挙げられる。すなわち、第1ステップで水酸基やエポキシ基等のような反応活性を有する官能基を表面処理剤によって1:1層型層状ケイ酸塩表面に共有結合させ、ついで該官能基と反応する官能基を有する化合物を第2ステップとして新たに導入して、共有結合している鎖長を長くしたり、極性を変えることもできる。

【0016】シラン系カップリング処理剤は、ビニル基が入ったものとしては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン及びビニルトリアセトキシシラン等が、エステル基を有するものとしては、例えば、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が、エーテル基を有するものとしては、例えば、2-エトキシエチルトリメトキシシラン等が、エポキシ基を有するものとしては、例えば、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等が、アミノ基を有するものとしては、例えば、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、



【0018】またチタネート系カップリング処理剤は、一般式 (II) で表されるようなモノアルコキシ型チタネート系処理剤としては、例えばイソプロピルトリスイソステアロキシチタネート、イソプロピルトリス-n-ドデシルペンゼンシルフオニルチタネート及びイソプロピルジメタクリルイソステアロキシチタネート等が、一般式 (II) で表されるようなキレート型チタネート処理剤としては、例えば、ビス(ジオクチルバイオホスフェート)-オキシセテートチタネート、ビス(ジオクチルバイオホスフェート)-エチレンチタネート、及びジシロフェニルオキシセテートチタネート等が、一般式 (IV) で表されるような配位型チタネート処理剤としては、例えば、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、及びテトラオクタルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート等が挙げられ、更にはこれらの置換体や誘導体であってもよい。これらは単独又は2種以上組み合わせ使用される。

【0019】本発明において、1:1層型層状ケイ酸塩をユニット層レベルの大きさに分離させる為に加えられる物理的な力は、通常一般に行なわれるフィラーの微粉砕方法から得られ、例えば、硬質粒子等が挙げられる。本発明において、硬質粒子は、1:1層型層状ケイ酸塩と混合して物理的な衝突によって該層状ケイ酸塩をこれを構成するユニット層レベルの大きさにまで分離させるのに利用するもので、通常一般に用いられるフィラー粉砕用ビーズであり、例えば、ガラスビーズやスチールビーズ等が挙げられる。これらフィラー粉砕用ビーズは該層状ケイ酸塩の硬度や操拌機材質を考慮して選択さ

る(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン及びγ-アミノプロピルトリメトキシシラン等が、カルボニル基を有するものとしては、例えば、N-(3-トリエトキシシリル)プロピル尿素等が、メルカプト基を有するものとしては、例えば、γ-メルカプトトリメトキシシラン等が、水酸基を有するものとしては、例えば、N、N-ジ(2-ヒドロキシエチル)アミノ-3-プロピルトリエトキシシラン等が、シラノール基を有するものとしては、例えば、下記式 (V) で示されるジメチルジヒドロキシシランのオリゴマー等が、塩素を有するものとしては、クロロトリエトキシシラン等が、メチレン基を有するものとしては、例えば、デシルトリメトキシシラン等が、メチル基を有するものとしては、例えば、メチルトリメトキシシラン等が挙げられ、更にはこれらの置換体や誘導体であってもよい。これらは単独又は2種以上組み合わせ使用される。

【0017】

【化5】

れ、またその粒径も該層状ケイ酸塩の大きさを考慮して適宜決定されるが、通常直径0.1~6.0mm程度の範囲にあるものが好ましい。

【0020】本発明の変性層状硅素複合体は、1:1層型層状ケイ酸塩の表面にある水酸基と表面処理剤との反応により種々の官能基を共有結合により導入することにより得られるが、例えば、以下の方法で製造することができる。すなわち、第1工程では、1:1層型層状ケイ酸塩を溶媒中に微分散させる。その際、一般に行なわれるフィラーの微粉砕方法を利用することができる。例えば、適当な硬度を有する硬質粒子を適量添加して該層状ケイ酸塩と物理的に衝突させることによって該層状ケイ酸塩を構成するユニット層レベルの大きさにまで分離させ分散液とする。該層状ケイ酸塩の固体分散濃度は1~30重量%が望ましいが、該層状ケイ酸塩が十分に分散可能な濃度範囲であるならば、自由に設定することができる。

【0021】第2工程では、この該層状ケイ酸塩の分散液に、前述の表面処理剤を適量添加する。この場合の適量とは、マトリクスとして用いる物質の極性を考慮し、その極性値になるべく近くなるように調整し得る量を意味し、必要に応じ、異種の官能基を有する複数種の表面処理剤を併用してもよい。従って、表面処理剤の添加量は一概には規定されるものではない。なお、反応は室温で十分に進行するが、必要に応じて加温してもよい。加温時の最高温度は用いる表面処理剤の官能基の耐熱性に支配され、その分解温度未満であれば任意に設定することができる。なお、ユニット層レベルの大きさの

1:1層型層状ケイ酸塩の全部に官能基を導入してもよく、またその一部に官能基を導入してもよい。

【0022】第3工程は本発明の変性層状粘土複合体の単離工程で、まず導入した官能基が非極性であるならば水系溶媒中では変性粘土複合体同士が凝集して析出してくるので、通常行なわれる汎過もしくは遠心分離法で容易に分離できる。逆に導入した官能基が極性であり、水系溶媒とも十分親和性がある場合は変性粘土複合体は非常に微分散しているため通常の汎過や遠心分離法では単離できない。その場合は、変性粘土複合体を含む水系分散液をヘキサン等の非極性溶媒に投入し、変性粘土複合体をミクロンオーダーサイズの凝集塊にして汎過あるいは遠心分離法にて単離し、乾燥する。乾燥後は必要に応じて粉砕し最終製品とする。

【0023】なお、第3工程の単離を省略することもできる。すなわち、第2工程の表面処理の後に所望の媒体を添加した後、清留塔を備えた装置を用い、通常の分留操作によって第2工程の表面処理で用いた溶媒を除去し、本発明の変性層状粘土複合体と新たな媒体から成る分散系を得ることもできる。

【0024】以上のようにして得られた変性層状粘土複合体の特性は、以下に示す分析項目の中から必要、目的に応じて1種又は2種以上を選択して評価することができ、

- (1) 赤外線分光法 (IR)、(2) X線回折法、
- (3) 核磁気共鳴法 (NMR)、(4) 化学分析法、
- (5) 各種極性の溶媒におけるレオロジー特性、(6) 各種極性の溶媒における膨潤力、(7) 熱分析 (DSC)、(8) 透過型電子顕微鏡 (TEM)、(9) 動的粘弾性スペクトル等。

【0025】例えば、本発明の変性層状粘土複合体における表面に共有結合された官能基種、あるいは複数種の官能基が共有結合されている場合はその比率をもフーリエ変換 (FT) - IRを用いて測定することができる。変性層状粘土複合体が粉体である場合は、十分に乾燥した変性層状粘土複合体と粉末状の臭化カリウム (KBr) 等の窓材質を所定の比率で乳鉢等で十分に混合して、加圧錠剤化して透過法で測定することができるが、より正確に測定したい場合、あるいはグラフト量が少ない場合には、十分に乾燥した粉体状の変性層状粘土複合体をそのまま拡散反射法 (DRIFT) で測定することが好ましい。

【0026】また、変性層状粘土複合体が生成していることは、小角X線回折法 (SAXS) で (001) 面の回折ピークを測定することによっても容易に確認することができる。例えばカオリン系粘土鉱物として好適に用いられるハロサイトは脱水状態で7Å、通常の温度、湿度においては10Åの底面間隔を有するが、本発明の変性層状粘土複合体のユニット層レベルの底面間隔は導入される表面処理剤の種類に依存するが、いずれの場合

も10Åよりも大きいことから変性層状粘土複合体が生成していることが判る。

【0027】このSAXSは各種媒体における変性層状粘土複合体の分散層同士の面間隔を知るためにも有用な測定技術の一つであるが、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いても測定することができる。例えば、本発明の変性層状粘土複合体を分散させた溶媒あるいは高分子化合物をTEMにて分散状態を観察すると、ユニット層レベルの分散層の面間隔が何れの場合にも20Åより大きいことが確認される。また、本発明の変性層状粘土複合体を分散させた分散系のレオロジー特性は、その粘性挙動を視覚的観察によって容易に把握することができるが、より定量的に把握したい場合は例えばB型粘度計によって容易に測定が可能である。

【0028】以上のようにして、本発明の変性層状粘土複合体の特性、及びそれらが媒体に分散されたときの分散状態は、一般に採用されている手法によって容易に測定分析できる。

【0029】本発明の変性層状粘土複合体は水、極性あるいは非極性の低分子化合物、極性が異なるオリゴマー、極性が異なる種々の高分子化合物等のマトリクス中で膨潤してユニット層レベルの大きさに均一に分散する。ここで、「ユニット層レベルの大きさ」とは、層状粘土の50%以上が、ユニット層及び/又は周期的に5層以下の多層体が互いに平行に及び/又はランダムな状態になることを示し、また「均一分散」とは、種々の低分子化合物、オリゴマー、及び高分子化合物等のマトリクス中に均一に分散し存在していることをいう。

【0030】上記の良分散性を利用して、本発明の変性層状粘土複合体は各種の分野において利用可能である。例えば、本発明の変性層状粘土複合体を様々な極性を有する種々の溶媒の増粘剤やゲル化剤として使用するには、変性層状粘土複合体を溶媒に添加して通常の攪拌等によって分散させることにより容易に達成しうる。変性層状粘土複合体の添加量は、分散しうる量であれば多ければ多いほど増粘効果は高い。具体的な添加量は溶媒によって異なるので一概には決定できないが、一般には0.05〜30重量%の範囲で添加し分散させることにより各種の用途に使用することができる。

【0031】本発明の変性層状粘土複合体は、様々な極性を有する種々の溶媒に分散させて変性層状粘土複合体組成物とすることもできる。溶媒としては具体的には、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトン、メチルセチルケトン、メチルイソブチルアルコール等のケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等の低級アルコール類、デカノール、ヘキサノール等の高級アルコール類、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、パークロロエチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ジメチルホル

ムアミドの様なアミド類、酢酸エチルのようなエステル類、及びフタル酸ジオキソド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ、N-メチル-2-ピロリドン等の溶媒に分散する。更に、ポリシロキサンやシリコーンオイルにも分散させることができる。これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

【0032】更に、本発明の変性層状粘土複合体は高分子化合物に分散させて、そのレオロジー特性、例えば高分子溶融体の粘度特性、固体状態の貯蔵弾性率などを高めることもでき、補強剤としても有用である。高分子化合物としては、例えばポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、レオニ系高分子化合物、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリアセタール、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、フッ素樹脂、ポリオレフィン、ポリオレフィン系共重合体、エラストマー、ゴム等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

【0033】本発明の変性層状粘土複合体が種々の溶媒や高分子化合物に対して親和性を有し、分散、増粘効果、レオロジー特性等の変性、改質作用を有する理由としては、共有結合により1:1層型層状ケイ酸塩の表面に導入された官能基がマトリクスと相溶性が良く、また時には水素結合などの物理的相互作用を形成することによって、マトリクスである溶媒や高分子化合物が1:1層型層状ケイ酸塩の層間に進入して層間隔を押し広げ、元々積層している1:1層型層状ケイ酸塩をユニット層レベルの大きな分散層にまで分散拡大させることによるためと考えられる。

【0034】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0035】実施例1

シランカップリング処理による変性層状粘土複合体の製造

容積250mlの容器に、純水50ml、平均粒径0.8mmの球状ガラスビーズ150g、10gのカオリナイト（アメリカ、ジョージア州産）を入れ、5000rpm、10分間攪拌した。その後300rpmで攪拌しながら純水600mlを添加し、ガラスビーズを除去した。その後、式 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ で表されるシラン処理剤2.5gを簡易ビベットを用いて徐々に滴下した。シラン処理剤添加後約10分間は透明であったが、30分ぐらい経過すると徐々に白濁した。約3時間攪拌を続けた後、メチルエチルケトンに変性層状粘土複合体が凝集して系が白濁する程度まで変え、汙過し乾燥して本発明の変性層状粘土複合体(A)を得た。

【0036】FT-IRによる表面グラフト官能基の測定

上記変性層状粘土複合体(A)をテトラヒドロフラン(THF)に添加し、15分間攪拌して物理的に吸着している表面処理剤を洗浄した後、遠心分離にて上澄みを分離した。この洗浄は3回繰り返した。KBr粉末約200mgと十分に乾燥した変性層状粘土複合体約1mgを乳鉢にて十分に混合した後、卓上プレスを用いて測定用KBrディスクを作製した。そして、赤外分光器を用いて透過法にて測定した。検出器はMCT検出器を用い、分解能 4cm^{-1} 、scan回数100回とした。上記方法によって変性層状粘土複合体(A)にはアミノ基とエチレン基に由来する吸収帯が測定された。

【0037】小角X線回折法による変性層状粘土複合体の面間隔の測定

上記変性層状粘土複合体(A)、及び該変性層状粘土複合体をエチレングリコールに5重量%の濃度で分散させて得た分散体における(001)底面間隔を表1に示した。

【0038】増粘効果

上記変性層状粘土複合体(A)をエチレングリコールに5重量%の濃度で分散させて得た分散体の増粘効果の有無を目視で観察した。結果は表1に示した。

【0039】比較例1

実施例1で用いたカオリナイト、及びカオリナイトをエチレングリコールに5重量%の濃度で分散させて得た分散体における(001)底面間隔、及び増粘効果の有無を表1に示した。

【0040】実施例2

チタネートカップリング処理による変性層状粘土複合体の製造

容積250mlの容器に、純水50ml、平均粒径0.8mmの球状ガラスビーズ150g、10gのハロキサイト（ニュージーランド産）を入れ、5000rpm、10分間攪拌した。その後300rpmで攪拌しながら純水600mlを添加し、ガラスビーズを除去した。その後、式 $\text{i-PrO-Ti-}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_{17}\text{H}_{35}]_3$ で表されるチタネート処理剤2.5gを簡易ビベットを用いて徐々に滴下した。約3時間攪拌を続けた後、ノーヘキサンを変性層状粘土複合体が凝集して系が白濁する程度まで変え、汙過し乾燥して本発明の変性層状粘土複合体(B)を得た。

【0041】FT-IRによる表面グラフト官能基の測定

実施例1と同様の方法で測定した結果、上記変性層状粘土複合体(B)にはカルボニル、エステル、及びエチレン基に由来する吸収帯が測定された。

【0042】小角X線回折法による変性層状粘土複合体の面間隔の測定

上記変性層状粘土複合体(B)、及び該変性層状粘土複合体を2-ペンタノンに5重量%の濃度で分散させた分散体の(001)底面間隔を表1に示した。

【0043】増粘効果

上記変性層状粘土複合体(B)を2-ペンタノンに5重量%の濃度で分散させて得た分散媒の増粘効果の有無を目視で観察した。結果は表1に示した。

【0044】比較例2

実施例2で用いたハロイサイト、及びハロイサイトを2

ーペンタノンに5重量%の濃度で分散させて得た分散媒における(001)底面間隔、及び増粘効果の有無を表1に示した。

【0045】

【表1】

	層状 ケイ酸塩	表面処理剤	底面間隔(Å)		増 粘
			粉 体	溶媒中	
実施例1	カオリ ナイト	シラン 処理剤	7.0(非常に小さな ピーク) 14.0	10.0(非常に小さな ピーク) 26.8	有
比較例1		処理無し	7.0	10.0	無
実施例2	ハロイ サイト	チタネート 処理剤	10.0(非常に小さな ピーク) 20.0	14.0(非常に小さな ピーク) 29.2	有
比較例2		処理無し	10.0	14.0	無

【0046】

【発明の効果】以上のように、本発明の変性層状粘土複合体は、官能基の種類及び組み合わせを選択することによって、様々な極性を有する種々の低分子溶媒や高分子化合物等のマトリクス中で溶解してユニット層レベルの微分散層となり、増粘効果などに代表されるレオロジー特性の調整が可能である。さらに本発明の変性層状粘土複合体は、シラン処理剤に代表される、一般に使用される表面処理剤で容易に得ることができる。また、本発明の変性層状粘土複合体は、各種溶媒や高分子化合物と親和性を有し、容易に微分散し、少量の添加でも優れたレ

オロジー改質効果を有するため、粘性調整が必要な化粧品、医薬品、衛生剤、接着剤、塗料、塗料原料、各種プラスチック製品、繊維工業などの各種の製品や工業プロセスにおいて、粘潤調整剤、分散剤、乳化剤、粘結剤などとして用いることができ、極めて有用である。本発明の変性層状粘土複合体の層間には共有結合した官能基が存在し、そのために層間隔ができると考えられるが、その層空間を利用して、有機物貯蔵剤、徐放剤、触媒、分離剤、吸着剤、樹脂安定剤、担体、フィラー等としても利用することができる。